



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①⑫ Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

⑥① Int. Cl.<sup>8</sup>:  
C 11 B 3/10

⑧⑦ EP 0 295 418 B1

⑩ DE 38 51 013 T 2

②① Deutsches Aktenzeichen:	38 51 013.8
⑧⑥ Europäisches Aktenzeichen:	88 107 398.5
⑧⑥ Europäischer Anmeldetag:	7. 5. 88
⑧⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA:	21. 12. 88
⑧⑦ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	10. 8. 94
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt:	24. 11. 94

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
15.05.87 US 50998 15.05.87 US 50594

⑦③ Patentinhaber:  
W.R. Grace & Co.-Conn., New York, N.Y., US

⑦④ Vertreter:  
Stolberg-Wernigerode, Graf zu, U., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Huber, A.,  
Dipl.-Ing.; von Kameke, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Voelker, I., Dipl.-Biol.; Franck, P., Dipl.-Chem.ETH  
Dr.sc.techn., Pat.-Anwälte, 22607 Hamburg

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
AT, BE, CH, DE, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE

⑦② Erfinder:  
Pryor, James N., West Friendship, MD 21794, US;  
Bogdanor, James M., Columbia, MD 21045, US;  
Welsh, William A., Fulton, MD 20759, US

⑤④ Verfahren zur Entfernung von Chlorophyll und Pigmentstoffen aus Glycerinölen mit säurebehandelten Silika-Adsorbenten.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 38 51 013 T 2

DE 38 51 013 T 2

### Hintergrund der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft das Raffinieren von Glyceridölen durch Kontaktieren der Öle mit einem zum selektiven Entfernen von Spurenverunreinigungen fähigen Adsorptionsmittel. Insbesondere ist gefunden worden, daß neue, säurebehandelte Siliciumdioxidträger überlegene Eigenschaften bei der Entfernung von Chlorophyll aus Glyceridölen aufweisen. Hierdurch wird die Herstellung von Ölprodukten mit wesentlich verminderten Konzentrationen an Spurenverunreinigungen erleichtert. Der hier verwendete Begriff "Glyceridöle" umfaßt alle Lipidzusammensetzungen einschließlich pflanzliche Öle und tierische Fette und Talge. Dieser Begriff soll in erster Linie die sogenannten Speiseöle beschreiben, d.h. Öle, die aus Früchten oder Samen von Pflanzen stammen und hauptsächlich in Nahrungsmitteln verwendet werden, wobei solche Öle, die letztendlich nicht als Speiseöle verwendet werden (d.h. technische Öle), ebenfalls eingeschlossen sind. Das erfindungsgemäße Verfahren kann ebenfalls zur Behandlung von fraktionierten Strömen eingesetzt werden, die sich aus diesen Quellen ableiten.

Durch das Raffinieren von rohem Glyceridöl wird das Öl von vielen unerwünschten Substanzen einschließlich Farbkomponenten (wie Chlorophyll A und rote und gelbe Farbkörper), Phospholipiden, freien Fettsäuren und anderen flüchtigen Substanzen gereinigt, die dem Öl unerwünschte Farben, Gerüche und Geschmacks verleihen. Eine Entfernung dieser Substanzen führt zu einem Öl mit gutem Aussehen und Geruch sowie gutem Geschmack und einer guten Stabilität. Viele dieser Substanzen werden entfernt, indem das Öl mit einem Adsorptionsmittel (d.h. Bleicherden oder amorphem Siliciumdioxid) kontaktiert werden. In verschiedenen Stufen des Raffinationsverfahrens und für verschiedene Zwecke sind in der Ölraffinationsindustrie vielfältige Formen der Säurebehandlung eingesetzt worden.

Rohe Glyceridöle, insbesondere pflanzliche Öle, werden durch ein mehrstufiges Verfahren raffiniert, wobei im ersten Schritt ent-

schleimt wird, indem typischerweise mit Wasser oder mit einer Chemikalie wie Phosphorsäure, Zitronensäure oder Acetanhydrid behandelt wird. Beispielsweise beschreiben Vinyukova et al., "Hydration of Vegetable Oils by Solutions of Polarizing Compounds" in Food and Feed Chem., Band 17-9, Seiten 12-15 (1984), das Entschleimen unter Verwendung eines Hydratationsmittels, welches Zitronensäure, Natriumchlorid und Natriumhydroxid in Wasser enthält, um die Entfernung von Phospholipiden aus Sonnenblumen- und Sojabohnenölen zu verbessern. U.S. 4 049 686 (Ringers et al.) beschreibt das Dispergieren einer wesentlich konzentrierten Säure oder eines Anhydrids in dem Öl, das Zugabe von Wasser und das Abtrennen der Gumme und Phospholipide enthaltenden wäßrigen Phase. Zusätzlich zur Verwendung von organischen Säuren während der Entschleimung von Öl sind Zitronensäure und andere schwache Säuren als Inaktivierungsmittel für Spurenmetalle verwendet worden, um den Geschmack und die oxidative Stabilität von Speiseölen zu fördern.

Nach dem Entschleimen kann das Öl durch ein chemisches Verfahren raffiniert werden, welches Neutralisations-, Bleich- und Desodorsierschritte einschließt. Alternativ kann ein physikalisches Verfahren angewendet werden, welches einen Vorbehandlungs- und Bleichschritt und einen Dampfzentrifugations- und Desodorsierschritt einschließt. Das Entfernen von Phospholipiden und Chlorophyll aus Speiseölen ist Gegenstand einer Reihe von zuvor vorgeschlagenen physikalischen und chemischen Verfahrensstufen gewesen. Zur Entfernung von Phospholipiden und Farbkörpern aus Glyceridölen sind zumeist Tone oder Bleicherden eingesetzt worden. Diese Adsorptionsmittel können in ihrer natürlich vorkommenden Form verwendet werden, oder sie können vor der Verwendung säureaktiviert werden. U.S. 4 443 379 (Taylor et al.) beschreibt das für diesen Zweck üblicherweise angewendete Verfahren der Bleichtone und Säureaktivierung unter Berücksichtigung, daß Fuller's Erde und säurebehandelte Subbentonite eine Adsorptionsfähigkeit für Farbverunreinigungen in Ölen verfügen, und daß die säurebehandelten Subbentonite die höchste Adsorptionsfähigkeit aufweisen.

Es ist ebenfalls bekannt, daß amorphe Siliciumdioxide im Ölraffinationsverfahren eingesetzt werden können. U.S. 4 629 588 (Welsh et al.) beschreibt die Verwendbarkeit von amorphen Siliciumdioxid-Adsorptionsmitteln zur Entfernung von Spurenverunreinigungen wie insbesondere Phospholipiden und assoziierten Metallionen aus Glyceridölen. U.S. 4 734 226 (Parker et al.), eingereicht am 28. Januar 1986, beschreibt die Entfernung dieser Spurenverunreinigungen durch Adsorption an amorphes Siliciumdioxid, welches mit einer organischen Säure wie Zitronensäure, Weinsäure, Essigsäure oder Ascorbinsäure behandelt worden ist. Eine direkte Farbverbesserung von Glyceridölen ist bislang nicht mit der Verwendung von Siliciumdioxid-Adsorptionsmitteln in der Bleichstufe in Zusammenhang gebracht worden, obgleich eine Behandlung mit Siliciumdioxid die bei einer nachfolgenden Desodorierung stattfindende Entfärbung vereinfacht und verbessert.

Bei gegenwärtigen Raffinationsverfahren wird Chlorophyll aus Glyceridölen in höchst wirksamer Weise durch Verwendung von säureaktivierten Bleichtönen entfernt. Obgleich sie in der Industrie häufig verwendet werden, weisen Tone und Bleicherden eine Reihe von Nachteilen auf. Typischerweise gewährleisten sie keine gute Filtrierung und stehen im Zusammenhang mit signifikanten Ölverlusten. Darüber hinaus weist verbrauchte Bleicherde eine Neigung zum spontanen Entflammen auf, wodurch ihre Handhabung in gewisser Weise gefährlich ist.

#### Zusammenfassung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung lehrt, daß Farbkörper in effektiver Weise aus Glyceridölen entfernt werden können, indem sie mit amorphen Siliciumdioxid-Zusammensetzungen mit großem Oberflächenbereich und einer davon getragenen Säure behandelt werden. Es hat sich herausgestellt, daß die Gegenwart einer starken Säure in den Poren des Siliciumdioxid-Adsorptionsmittels dessen Fähigkeit zur Entfernung von Chlorophyll als auch von roten und

gelben Farbkörpern in großem Maße verbessert. Die beschriebenen Zusammensetzungen nutzen amorphe Siliciumdioxide, die mit einer Säure so behandelt worden sind, daß mindestens ein Teil der Säure in den Poren des Siliciumdioxids zurückgehalten wird.

Hauptaufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine neue Zusammensetzung und ein Verfahren zur Reduzierung des Gehalts von entschleimten Ölen an Chlorophyll und roten und gelben Farbkörpern auf akzeptable Werte bereitzustellen. Durch Adsorption von Chlorophyll an in der beschriebenen Weise mit Säure behandeltes amorphes Siliciumdioxid kann jegliches Erfordernis zur Verwendung von Ton- oder Bleicherde-Adsorptionsmitteln im Raffinationsverfahren entfallen. Die Beseitigung von Ton- oder Bleicherde führt aufgrund der überlegenen Filtrierbarkeit des Siliciumdioxid-Adsorptionsmittels zu einer verbesserten prozeßbegleitenden Filtrationsdauer beim Raffinationsverfahren. Darüber hinaus führt das erfindungsgemäße Adsorptionsmittel zu einer Vermeidung signifikanter Ölverluste, die zuvor mit dem Ton- oder Bleicherde-Filterkuchen in Zusammenhang standen. Ferner können geringere Verbräuche oder Beschickungen (auf feuchter oder trockener Basis) des Adsorptionsmittels erzielt werden, als sie unter Verwendung von Ton- oder Bleicherden erforderlich wären.

Die Verwendung des säurebehandelten Siliciumdioxid-Adsorptionsmittels ist wesentlich effizienter und wirtschaftlicher als es getrennte Behandlungen mit Säure und mit Adsorptionsmittel sein würden. Die Säure allein ist im Öl nicht leicht mischbar, und eine Funktion des Siliciumdioxid-Adsorptionsmittels liegt in der Erleichterung der Dispersion der getragenen Säure in dem Öl. Der Behandlung kann eine einfache physikalische Abtrennung des festen Adsorptionsmittels von dem flüssigen Öl folgen. Ferner entfallen die getrennte Aufbewahrung der Säure wie auch der getrennte Verfahrensschritt für die Zugabe der Säure. Eine getrennte Säurebehandlung würde ferner Zentrifugaltrennung der Säure von dem Öl oder die Verwendung großer Mengen von Feststoffen wie Bleicherde erfordern, um die abgetrennte Phase zu absorbieren.

### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Es hat sich herausgestellt, daß säurebehandelte amorphe Siliciumdioxide besonders gut geeignet sind zum Entfernen von Chlorophyll aus Glyceridölen, um Öle mit wirtschaftlich akzeptablen Mengen an Verunreinigungen zu erhalten. Zusätzlich zum Chlorophyll können auch rote und gelbe Farbkörper wesentlich reduziert werden. Das erfindungsgemäße Adsorptionsmittel umfaßt einen feinteiligen, amorphen Siliciumdioxid-Festkörper mit großer Oberfläche und eine darauf befindliche Säure. Die von dem amorphen Siliciumdioxid getragene Säure weist einen  $pK_a$ -Wert von etwa 3,5 oder niedriger auf. Das säurebehandelte Adsorptionsmittel ist gekennzeichnet durch einen Säurefaktor (nachfolgend definiert) von mindestens etwa  $2,0 \times 10^{-8}$  und einen pH-Wert von etwa 3,0 oder niedriger auf, gemessen als 5,0 Gew.-%ige Aufschlämmung in deionisiertem Wasser, bezogen auf das Trockengewicht des Siliciumdioxids. Das hier detailliert beschriebene Verfahren zum Entfernen dieser Verunreinigungen umfaßt im wesentlichen die Schritte der Auswahl eines Chlorophyll umfassenden Glyceridöls, des Kontaktierens des Öls mit dem säurebehandelten Adsorptionsmittel, des Adsorbierenlassens des Chlorophylls, und des Abtrennens des behandelten Öls von dem Adsorptionsmittel, um Glyceridöl mit wirtschaftlich akzeptablen Mengen an Chlorophyll zu erhalten. Nachfolgend soll sich die Bezugnahme auf Entfernung oder Reduzierung von Chlorophyll auf die Entfärbung des Öls beziehen, d.h. es soll auch die Entfernung oder Reduzierung von roten und gelben Farbkörpern unabhängig von der Gegenwart von Chlorophyll umfassen, sofern nicht etwas anderes angegeben wird.

Das hier beschriebene Verfahren kann zum Entfernen von Chlorophyll aus jeglichem Glyceridöl, wie zum Beispiel Ölen aus Sojabohnen, Rapssaat (Canola), Erdnüssen, Mais, Sonnenblumen, Palmen, Kokosnüssen, Oliven, Baumwollsaamen, etc., angewendet werden. Chlorophyll wird lediglich in Pflanzen gebildet und daher betrifft die vorliegende Erfindung in erster Linie die Anwendung bei Speiseölen. Es kann jedoch gewünscht sein, in dieser Weise

tierische Fette und Talge oder andere Öle zu behandeln, die geringe Mengen oder gar kein Chlorophyll enthalten, um diätetisches Chlorophyll oder andere Farbkörper zu entfernen. Obgleich vorliegend Chlorophyll A von größter Bedeutung ist, sollen sich die Bezugnahmen auf Chlorophyll auch auf sämtliche relevanten Formen des Chlorophylls wie seine Abbauprodukte wie Phäophytin beziehen. Das Entfernen von Chlorophyll aus Speiseölen ist ein wichtiger Schritt bei der Raffination von Speiseölen, da das Chlorophyll dem Öl eine Grünfärbung in nicht zu vertretendem Ausmaß verleiht. Ferner hat sich Chlorophyll als ein Faktor bei der Instabilität von Ölen gegenüber Lichteinwirkung erwiesen. Die Chlorophyllmenge variiert von Öl zu Öl wie auch von Feldfrucht zu Feldfrucht in Abhängigkeit der Wachstums- und Erntebedingungen dramatisch. Obgleich sich die Zielwerte für Chlorophyll von Raffinationsunternehmen zu Raffinationsunternehmen unterscheiden, liegen die Zielwerte für gebleichte Öle und für desodorierte Öle typischerweise im Bereich von etwa 0,05 bis etwa 0,15 ppm oder weniger.

Der hier verwendete Begriff "amorphes Siliciumdioxid" schließt Kieselgele, gefällte Kieselsäuren, dialytische Kieselsäuren und pyrogene Kieselsäuren in ihren verschiedenen hergestellten oder aktivierten Formen ein. Das für die Herstellung des amorphen Siliciumdioxids angewendete spezifische Herstellungsverfahren soll dessen Brauchbarkeit für dieses Verfahren nicht beeinflussen. Eine Säurebehandlung des für den erfindungsgemäßen Einsatz ausgewählten amorphen Siliciumdioxid-Adsorptionsmittels kann als ein Schritt des Herstellungsverfahrens von Siliciumdioxid oder zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführt werden. Das Verfahren der Säurebehandlung wird nachfolgend beschrieben.

Sowohl Kieselgele als auch gefällte Kieselsäuren werden durch Destabilisierung von wässrigen Silicatlösungen mittels Säureneutralisierung hergestellt. Bei der Herstellung von Kieselgel wird ein Kieselhydrogel gebildet, das dann typischerweise auf einen niedrigen Salzgehalt gewaschen wird. Das gewaschene Hydrogel

kann schließlich bis zu dem Punkt gemahlen oder getrocknet werden, an dem sich seine Struktur als Folge einer Schrumpfung nicht mehr verändert. Das getrocknete, stabile Siliciumdioxid wird als Xerogel bezeichnet. Bei der Herstellung von gefällten Kieselsäuren wird die Destabilisierung in Gegenwart von anorganischen Salzen durchgeführt, die die Löslichkeit von Siliciumdioxid verringern und zur Fällung von hydratisiertem Siliciumdioxid führen. Der Niederschlag wird typischerweise filtriert, gewaschen und getrocknet. Bei der Herstellung von erfindungsgemäß brauchbaren Xerogelen oder Präzipitaten ist es bevorzugt, diese zu trocknen und anschließend Wasser hinzuzugeben, um den gewünschten Wassergehalt vor der Verwendung zu erreichen. Jedoch ist es möglich, das Gel oder das Präzipitat anfänglich auf den gewünschten Wassergehalt zu trocknen. Dialytische Kieselsäure wird durch Fällung von Siliciumdioxid aus einer Elektrolytsalze (z.B.  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ) enthaltenden löslichen Silicatlösung unter Elektrodialyse hergestellt, wie in U.S. 4 508 607 (Winyall), "Particulate Dialytic Silica", eingereicht am 20. September 1983, beschrieben. Pyrogene Kieselsäuren werden aus Tetra-chlorsilan durch Hochtemperaturhydrolyse oder andere geeignete Verfahren hergestellt.

In der bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das ausgewählte Siliciumdioxid-Adsorptionsmittel die höchstmögliche Oberfläche auf und ist in der Lage, bei Kontakt mit flüssigen Medien eine gute strukturelle Integrität beizubehalten. Das Erfordernis der strukturellen Integrität ist besonders wichtig, wenn die Siliciumdioxid-Adsorptionsmittel in kontinuierlichen Fließsystemen verwendet werden, welche für Bruch und Verstopfung anfällig sind. Für die Verwendung in diesem Verfahren brauchbare amorphe Siliciumdioxide weisen Oberflächen auf von mindestens etwa 200, vorzugsweise mindestens etwa 300 und am meisten bevorzugt mindestens etwa 350  $\text{m}^2/\text{g}$ , gemessen durch das B-E-T-Verfahren unter Verwendung von Stickstoff, beschrieben von Brunauer et al., J. Am. Chem. Soc., Band 60, Seite 309 (1938). Amorphe Siliciumdioxide, die dieser Beschreibung ent-



sprechen, werden hierin mit dem Begriff Siliciumdioxide mit "großer Oberfläche" bezeichnet. Das erfindungsgemäße Adsorptionsmittel zeigt unabhängig von dem Porendurchmesser eine ausgezeichnete Kapazität, obgleich Poren, die groß genug sind, um Chlorophyllmoleküle eintreten zu lassen, förderlich sind.

Die Reinheit des erfindungsgemäß verwendeten amorphen Siliciumdioxids wird hinsichtlich der Adsorptionsfähigkeit nicht als kritisch angesehen, obgleich eine erhöhte Reinheit mit einer gesteigerten Adsorptionsfähigkeit im Zusammenhang steht. Sollten die fertiggestellten Produkte Speiseöle sein, sollte man Vorsicht walten lassen, um sicherzustellen, daß das verwendete Siliciumdioxid keine extrahierbaren Verunreinigungen enthält, die die gewünschte Reinheit des Produktes beeinträchtigen könnten. Es wird daher bevorzugt, ein im wesentlichen reines amorphes Siliciumdioxid zu verwenden, obgleich kleinere Mengen, d.h. weniger als etwa 10%, anderer anorganischer Bestandteile vorhanden sein können. Beispielsweise können geeignete Siliciumdioxide Eisen als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Aluminium als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Titan als  $\text{TiO}_2$ , Calcium als  $\text{CaO}$ , Natrium als  $\text{Na}_2\text{O}$ , Zirkonium als  $\text{ZrO}_2$  und/oder Spurenelemente umfassen. Gewünschtenfalls können Siliciumdioxid-Zusammensetzungen von geringerer Reinheit verwendet werden. Beispielsweise hat sich herausgestellt, daß Siliciumdioxid-Aluminiumoxide mit mehr als 10% Aluminiumoxid akzeptabel sind, wie in den Beispielen III und XIV gezeigt wird.

Es hat sich herausgestellt, daß die Wirksamkeit der hier beschriebenen amorphen Siliciumdioxide bei der Entfernung von Chlorophyll und roten und gelben Farbkörpern aus Glyceridölen dramatisch verbessert wird, wenn das Siliciumdioxid zuvor mit einer Säure behandelt wird.

Jede Säure, die die hier dargelegten Eigenschaften besitzt, ist geeignet zur Herstellung des erfindungsgemäßen Adsorptionsmittels. Die Säure kann jeglichen Typs sein - anorganisch, organisch oder ein saures Salz - sie muß jedoch einen  $\text{pK}_a$ -Wert von

etwa 3,5 oder niedriger aufweisen. Anorganische Säuren werden bevorzugt. In der bevorzugten Ausführungsform ist die Säure eine Mineralsäure, wobei die stärkeren Säuren am wirksamsten sind. Schwefelsäure ist aufgrund ihrer Wirksamkeit und ihrer Fähigkeit, auf dem Siliciumdioxid zu verbleiben, am meisten bevorzugt. Phosphorsäure ist bei der Adsorption wirksam, besitzt jedoch die Neigung, das Siliciumdioxid zu verlassen und in das Öl überzugehen, wodurch ihre Verwendung bei bestimmten Anwendungsformen weniger gewünscht sein kann. Alternativ kann Salzsäure verwendet werden. Die Säuren können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden.

Starke organische Säuren können auch auf das erfindungsgemäß verwendete Siliciumdioxid aufgezogen werden. Typischerweise werden diese modifizierte organische Säuren wie Toluolsulfonsäure, Trifluoressigsäure und dergleichen sein. Alternativ können im Rahmen der vorliegenden Erfindung saure Salze wie Magnesiumsulfat, Aluminiumchlorid und dergleichen verwendet werden.

Die mögliche Säure-Base-Wechselwirkung zwischen der Säure und dem Träger sollte bei der Auswahl der beiden Materialien berücksichtigt werden. Der pH-Wert des säurebehandelten Adsorptionsmittels sollte weniger oder gleich etwa 3,0 sein, gemessen als pH-Wert einer 5,0 Gew.-%igen (Trockenbasis) Aufschlämmung des Adsorptionsmittels in deionisiertem Wasser. Mit anderen Worten sollte in dem säurebehandelten Adsorptionsmittel über jegliche Mengen an Säure, die mit dem Trägermaterial interagieren können, hinaus ausreichend freie Säure verfügbar sein. Der Säuregehalt des säurebehandelten Adsorptionsmittels sollte mindestens etwa 1,0 Gew.-%, vorzugsweise etwa 3,0 bis etwa 10,0 Gew.-%, und am meisten bevorzugt etwa 5,0 Gew.-% betragen, bezogen auf das Trockengewicht des amorphen Siliciumdioxids. Durchschnittlich ausgebildete Fachleute auf dem Gebiet werden in der Lage sein, geeignete Säuren zur Beaufschlagung von amorphem Siliciumdioxid auszuwählen, um diesen pH-Wert des Gesamtprodukts zu erreichen.

Die Behandlung des Siliciumdioxids kann mit unverdünnter Säure und mit einer wäßrigen Säurelösung erfolgen. Die Säurestärke und die Konzentration auf dem Träger sollten wie folgt sein:

$$\begin{aligned} \text{Säurefaktor} &= K_a \cdot \frac{\text{Mole an Säure}}{\text{Gramm des Trägers}} \\ &\geq 2,0 \cdot 10^{-8}, \end{aligned}$$

wobei  $K_a$  die Dissoziationskonstante der Säure ist. Es wird darauf hingewiesen, daß die Säurestärke und -konzentration leicht eingestellt werden kann, um einen Säurefaktor dieses Bereichs zu erreichen.

Es ist gewünscht, eine ausreichende Menge an Säure auf das Siliciumdioxid aufzuziehen, damit der Gesamtgehalt an flüchtigen Bestandteilen des säurebehandelten Siliciumdioxids etwa 10 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens etwa 30 Gew.-% und am meisten bevorzugt etwa 40 bis 80 Gew.-% beträgt.

Das amorphe Siliciumdioxid kann mit der Säure oder mit der sauren Lösung auf verschiedene Weise behandelt werden. Zunächst kann das Siliciumdioxid in der sauren Lösung ausreichend lange aufgeschlämmt werden, damit die Säure in die Poren des Siliciumdioxids eindringen kann, typischerweise für eine Dauer von mindestens einer halben Stunde bis zu etwa 20 Stunden. Vorzugsweise wird die Aufschlammung während dieser Dauer geschüttelt, um das Eindringen der Säure in die Porenstruktur des amorphen Siliciumdioxids zu steigern. Das säurebehandelte Siliciumdioxid wird anschließend auf übliche Weise mittels Filtration von der Lösung abgetrennt und kann auf den gewünschten Gesamtgehalt an flüchtigen Stoffen getrocknet werden.

Alternativ kann die Säurelösung in das amorphe Siliciumdioxid in einer Festbettanordnung für eine ähnliche Kontaktdauer eingeleitet werden. Dies würde insbesondere bei der Behandlung von un-

klassiertem, gewaschenem Kieselsäurehydrogel vorteilhaft sein, da es den üblichen Entwässerungs-/Filtrationsschritt bei der Herstellung des Hydrogels ausschließen würde. In einem dritten Verfahren wird in das amorphe Siliciumdioxid ein feiner Sprühnebel oder -strahl der organischen Lösung eingeleitet, wenn es einem Mahl-/Dimensionierungsarbeitsgang oder irgend einem anderen üblichen Schritt zugeführt wird. Diese beiden letztgenannten Verfahren sind zur Behandlung von Siliciumdioxid in kommerziellem Maßstab bevorzugt.

Der Adsorptionsschritt selber erfolgt nach herkömmlichen Verfahren, bei denen das säurebehandelte amorphe Siliciumdioxid mit dem Öl kontaktiert wird, vorzugsweise in einer die Adsorption erleichternden Weise. Der Adsorptionsschritt kann jedes passende Chargen- oder kontinuierliche Verfahren sein. In jedem Fall wird die Adsorptionswirksamkeit des behandelten Siliciumdioxids mittels Schütteln oder andersartigem Vermischen erhöht.

Die Adsorption kann bei jeder geeigneten Temperatur durchgeführt werden, bei der das Öl eine Flüssigkeit ist. Typischerweise wird die Öltemperatur zwischen 80 und 150°C liegen und vorzugsweise etwa 90 bis etwa 110°C betragen. Das Glyceridöl wird wie oben beschrieben mit dem säurebehandelten Siliciumdioxid für eine ausreichende Zeitdauer kontaktiert, damit die gewünschten Gehalte in dem behandelten Öl erreicht werden. Die spezifische Kontaktdauer verändert sich etwas mit dem ausgewählten Verfahren, d.h. Charge oder kontinuierlich, und mit dem Zustand des zu behandelnden Öls.

Der Adsorptionsmittelgebrauch wird quantifiziert als Gew.-% an amorphem Siliciumdioxid (auf Trockengewichtsbasis nach Glühen bei 954°C (1750°F)), berechnet nach dem Gewicht des veredelten Öls.

Der Adsorptionsmittelgebrauch kann von etwa 0,003% bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise weniger als etwa 1,0 Gew.-%, und in am meisten

bevorzugter Weise etwa 0,05 bis etwa 0,5 Gew.-% (Trockenbasis) betragen. Wie aus den Beispielen ersichtlich, wird durch das erfindungsgemäße Verfahren eine bedeutende Reduzierung des Chlorophyllgehalts erreicht.

Die folgenden Beispiele zeigen ebenfalls die signifikante Reduzierung des Chlorophyllgehalts von Speiseölen unter Verwendung der erfindungsgemäßen säurebehandelten Siliciumdioxid-Adsorptionsmittel. Diese Adsorptionsmittel führen zu dramatisch guten Behandlungen mit amorphem Siliciumdioxid allein, Säure allein, und einer sequentiellen Behandlung mit Säure gefolgt von einer Behandlung mit amorphem Siliciumdioxid, von denen keines einen nennenswerten Einfluß auf die Chlorophyllmenge besitzt. Demgegenüber führen die erfindungsgemäßen säurebehandelten Siliciumdioxide zu einer wesentlichen Reduzierung des Chlorophyllgehalts, wobei mit einigen der Adsorptionsmittel das Chlorophyll vollständig aus den Ölproben entfernt wird. Der Chlorophyllgehalt des behandelten Öls hängt von dem Öl selber ab, wie auch von dem säurebehandelten Silicium-Adsorptionsmittel, der Verwendung, dem Verfahren, etc. Der Chlorophyllgehalt kann unter einen Wert von etwa 5,0 ppm, vorzugsweise unterhalb von etwa 1,0 ppm, und in am meisten bevorzugter Weise unterhalb von etwa 0,1 ppm reduziert werden. Die Menge an roter Farbe kann unterhalb von etwa 5,0, vorzugsweise unterhalb von etwa 1,0 reduziert werden. Die Menge an gelber Farbe kann unterhalb von etwa 10,0 reduziert werden. Die rote und gelbe Farbe wird üblicherweise mit einem Farbmesser nach den AOCS-Farbskalen gemessen.

Nach der Adsorption wird das mit Chlorophyll angereicherte Adsorptionsmittel von dem von Chlorophyll befreiten Öl durch jedes geeignete Filtrationsmittel abfiltriert. Das Öl kann zusätzlichen Verfahren zur Veredelung wie Dampfraffination, Bleichen und/oder Desodorieren unterworfen werden. Zusätzlich zur Reduzierung von Chlorophyllmengen unter Verwendung der erfindungsgemäßen säurebehandelten Adsorptionsmittel ist eine Behandlung mit Bleicherde zur Reduzierung der Chlorophyllmenge nicht länger

erforderlich. Zusätzlich zum Entfernen des Chlorophylls erhöht das beschriebene Behandlungsverfahren die Fähigkeit des Öls zur Entfärbung und erlaubt die unproblematische Entfernung anderer Farbkörper während der Desodorierung.

Selbst wenn Bleicherde-Arbeitsgänge zur Entfärbung des Öls im Raffinationsverfahren beibehalten werden sollen, liefert eine Behandlung sowohl mit amorphem säurebehandelten Siliciumdioxiden als auch mit Bleicherde ein äußerst wirksames Gesamtverfahren. Die Behandlung kann entweder sequentiell oder gleichzeitig erfolgen. Beispielsweise ist es so, daß, wenn man zunächst das erfindungsgemäße Verfahren zur Absenkung des Chlorophyllgehalts anwendet und anschließend mit Bleicherde behandelt, der letztgenannte Schritt wirksamer wird. Daher kann entweder die erforderliche Menge an Bleicherde bedeutend verringert werden, oder die Bleicherde arbeitet effektiver pro Gewichtseinheit. Die Gesamtmenge an in dem dualen Behandlungsverfahren eingesetzten Adsorptionsmittel wird signifikant geringer sein als die bei alleiniger Verwendung von Bleicherde erforderliche Menge. Eine Vorbehandlung (oder gleichzeitige Behandlung) des Öls mit unbehandeltem amorphem Siliciumdioxid vor der Verwendung des erfindungsgemäßen säurebehandelten Siliciumdioxid-Adsorptionsmittels wird dazu beitragen, daß die Kapazität des erfindungsgemäßen Adsorptionsmittels für Chlorophyll noch weiter gesteigert wird.

Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung und sollen die dargelegte Erfindung nicht beschränken. Die folgenden Abkürzungen sind in der Beschreibung der Erfindung verwendet worden:

A	=	Angström
APD	=	durchschnittlicher Porendurchmesser
B-E-T	=	Brunauer-Emmett-Teller
Ca	=	Calcium
cc	=	Kubikzentimeter
Chl A	=	Chlorophyll A
cm	=	Zentimeter
Cu	=	Kupfer
°C	=	Grad Celsius
Fe	=	Eisen
g	=	Gramm
ICP	=	induktiv gekoppeltes Plasma
m	=	Meter
Mg	=	Magnesium
min	=	Minuten
ml	=	Milliliter
ppm	=	parts per million
%	=	Prozent
PV	=	Porenvolumen
SA	=	Oberfläche
sec	=	Sekunden
TV	=	gesamte flüchtige Stoffe
wt	=	Gewicht

#### BEISPIEL I

(Herstellung eines Schwefelsäure/Kieselgel-Adsorptionsmittels)

Eine Schwefelsäurelösung wurde hergestellt durch Zugabe von 3,0 g konzentrierter  $H_2SO_4$  zu 36,0 g deionisiertem Wasser. Diese Lösung wurde auf 68,1 g Sylodent<sup>®</sup> 700 Kieselgel (Davison Chemical Division of W.R. Grace & Co.) ( $SA \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ ) aufgesprüht. Diese Herstellungsform (5 Gew.-%  $H_2SO_4$ ) wurde mit Adsorptionsmittel IA bezeichnet. Ähnliche Herstellungsformen wurden zubereitet mit höheren Säurebeschickungen und mit Adsorptionsmittel IB (10 Gew.-%  $H_2SO_4$ ), Adsorptionsmittel IC (20 Gew.-%  $H_2SO_4$ ) und mit Adsorptionsmittel ID (5 Gew.-%  $H_2SO_4$ , getrocknet auf 23 Gew.-% TV) bezeichnet.

#### BEISPIEL II

(Herstellung eines Phosphorsäure/Kieselgel-Adsorptionsmittels)

Es wurde eine 10,7 Gew.-%ige wäßrige Lösung von  $H_3PO_4$  hergestellt, und 112,0 g dieser Lösung wurden 30,0 g Tri-Syl<sup>®</sup> Kieselgel (Davison Chemical Division of W.R. Grace & Co.) zugegeben, einem feinteiligen hydratisierten Kieselgel ( $SA \sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Die Mischung wurde eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das filtrierte Material, ein feuchtes Pulver, enthielt 2,84 Gew.-% Phosphor (in Form von  $PO_4$ ) und ungefähr 66,0 Gew.-% Wasser. Diese Herstellungsform wurde mit Adsorptionsmittel II bezeichnet.

#### BEISPIEL III

(Herstellung von Schwefelsäure/Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-  
und Magnesiumsulfat/Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-  
Adsorptionsmitteln)

Eine Schwefelsäurelösung wurde hergestellt durch Zugabe von 1,5 g konzentrierter  $H_2SO_4$  zu 18,0 g deionisiertem Wasser. Diese



Lösung wurde auf 35,7 g eines porösen, amorphen Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Pulvers gesprüht, erhältlich von der Davison Chemical Division of W.R. Grace & Co. als Low Alumina<sup>®</sup> Cracking Katalysator (SA ~ 450 m<sup>2</sup>/g). Diese Herstellungsform wurde mit Adsorptionsmittel IIIA bezeichnet. Eine ähnliche Herstellungsform wurde erhalten unter Verwendung von 5 Gew.-% MgSO<sub>4</sub> als Säure und mit Adsorptionsmittel IIIB bezeichnet.

#### BEISPIEL IV

(Herstellung eines Salzsäure/Kieselgel-Adsorptionsmittels)

Ein Adsorptionsmittel wurde gemäß Beispiel I hergestellt mit der Abweichung, daß die 5 Gew.-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch 5 Gew.-% HCl ersetzt wurden. Diese Herstellungsform wurde mit Adsorptionsmittel IV bezeichnet.

#### BEISPIEL V

(Herstellung eines Aluminiumchlorid/Kieselgel-Adsorptionsmittels)

Ein Adsorptionsmittel wurde gemäß Beispiel I hergestellt mit der Abweichung, daß die 5 Gew.-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch 5 Gew.-% AlCl<sub>3</sub> ersetzt wurden. Diese Herstellungsform wurde mit Adsorptionsmittel V bezeichnet.

#### BEISPIEL VI

(Bewertungsverfahren)

Die Bewertung sämtlicher Materialien erfolgte unter Anwendung der folgenden Verfahren. Für jeden Fall wurde eine 100 g umfassende Ölprobe auf 100°C erhitzt. Das zu untersuchende Adsorbensmaterial wurde anschließend dem Öl in den Mengen zugegeben, wie sie in den Tabellen III - X angegeben sind. Die Aufschlammung von Öl/Adsorptionsmittel wurde anschließend 30 Minuten lang

unter Schütteln bei 100°C gehalten. Das Öl wurde filtriert, um das Adsorptionsmittel vor der Analyse zu entfernen.

Die Werte für Chlorophyll sowie für rote und gelbe Farbe wurden ermittelt unter Verwendung von Lovibond® Tintometer® AF960 (The Tintometer Company). Für das Sojabohnenöl wurde eine Zellgröße von 2,54 cm (1 inch) eingesetzt, während für das Canolaöl eine Zellgröße von 1 cm verwendet wurde. Hinsichtlich der roten und gelben Farbe erfolgte die Messung in Übereinstimmung mit den oben beschriebenen AOCS-Farbskalen. Im Falle von Chlorophyll A wurde die Farbe in ppm gemessen.

#### BEISPIEL VII

Das Adsorptionsmittel IA wurde hinsichtlich der Entfernung von Farbe (Chlorophyll A, rot und gelb) aus kaustisch raffiniertem Sojabohnenöl bewertet. Die Behandlung und Analyse entsprachen den Vorgehensweisen von Beispiel VI. Die Farbeigenschaften des unbehandelten Öls sind in Tabelle III angegeben. Die Ölproben wurden zum Vergleich mit dem erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel mit einer handelsüblichen säureaktivierten Montmorillonit-Bleicherde behandelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle III dargestellt.

Tabelle III

Material	Beladung (Gew.-%)		Chl A (ppm)	Rot (ppm)	Gelb (ppm)
	Trockenbasis	in tatsächl. Zustand			
Kontrolle	—	—	0,33	3,2	70+
Adsorptionsmittel IA	0,2	0,37	0,22	3,8	70+
Adsorptionsmittel IA	0,5	0,94	0,00	1,4	21
Adsorptionsmittel IA	1,0	1,88	0,00	1,0	9
Bleicherde	0,2	0,26	0,09	2,0	70+
Bleicherde	0,5	0,64	0,01	0,9	15
Bleicherde	1,0	1,28	0,00	0,5	4

Beispiel VIII

Die Adsorptionsmittel IA-D, IV und V wurden hinsichtlich der Entfernung von Farbe (Chlorophyll A, rot und gelb) aus mit Säure entschleimtem Canolaöl bewertet. Die Farbeigenschaften des unbehandelten Öls sind in Tabelle IV angegeben. Die Ölproben wurden zum Vergleich mit den erfindungsgemäßen Adsorptionsmitteln mit der handelsüblichen Bleicherde des Beispiels VII behandelt. Für einen zusätzlichen Vergleich wurde die Säure/Wasser-Komponente des Adsorptionsmittels IA zur Behandlung der Öle verwendet, wobei die Zugaben an  $H_2SO_4/H_2O$  gegenüber den 0,5 und 1,0% Beladungen des Adsorptionsmittels IA äquivalent waren. Ein weiterer Vergleich erfolgte unter Verwendung äquivalenter Zugaben an  $H_2SO_4/H_2O$ , gefolgt durch Zugabe äquivalenter Mengen an Kieselgel (sequentielle Behandlung). Die Behandlung und Analyse entsprachen den Vorgehensweisen gemäß Beispiel VI mit der Abweichung, daß die Filtrationsstufe für die Behandlungen mit  $H_2SO_4/H_2O$  weggelassen wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV dargestellt.

Tabelle IV

Material	Beladung (Gew.-%)		Chl A (ppm)	Rot (ppm)	Gelb (ppm)
	Trockenbasis	in tatsächl. Zustand			
Kontrolle	---	---	13,80	11,0	70 +
Adsorptionsmittel IA	0,2		11,40	6,2	70 +
Adsorptionsmittel IA	0,5	0,90	2,69	4,3	70 +
Adsorptionsmittel IA	1,0	1,88	0,06	0,7	5,8
Adsorptionsmittel IB	0,2		12,10	9,0	70 +
Adsorptionsmittel IB	0,5		3,06	4,6	70 +
Adsorptionsmittel IB	1,0		0,02	0,6	5,0
Adsorptionsmittel IC	0,2		7,51	6,5	70 +
Adsorptionsmittel IC	0,5		0,20	1,0	70 +
Adsorptionsmittel IC	1,0		0,00	0,7	8,4
Adsorptionsmittel ID	0,2		12,00	6,3	70 +
Adsorptionsmittel ID	0,5		1,84	4,7	70 +
Adsorptionsmittel ID	1,0		0,08	0,8	7,1
Bleicherde	0,2	0,26	10,10	---	---
Bleicherde	0,5	0,64	5,47	6,7	70 +
Bleicherde	1,0	1,28	1,04	1,8	29
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	---	(a)	12,90	8,3	70 +
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	---	(b)	13,30	7,8	70 +
Sequentiell	---	(a)	13,80	---	---
Sequentiell	---	(b)	12,30	---	---
Adsorptionsmittel IV	0,5		12,40		
Adsorptionsmittel IV	1,0		5,59		
Adsorptionsmittel V	0,5		11,25		
Adsorptionsmittel V	1,0		4,10		

- (a) Äquivalent zu 0,5 Gew.-% Adsorptionsmittel IA.  
(b) Äquivalent zu 1,0 Gew.-% Adsorptionsmittel IA.

Beispiel IX

Das Adsorptionsmittel IA wurde hinsichtlich der Fähigkeit, Chlorophyll aus mit Säure entschleimtem Canolaöl zu entfernen, in Übereinstimmung mit den Vorgehensweisen des Beispiels IV bewertet. Für Vergleichszwecke wurde dieses Öl ferner mit Tri-Syl® (Davison Chemical Division of W.R. Grace & Co.) behandelt, einem handelsüblich erhältlichen amorphen Kieselgel-Adsorptionsmittel. Die Behandlung und Analyse erfolgten gemäß Beispiel VI. Die Ergebnisse sind in Tabelle V dargestellt.

Tabelle V

Material	Beladung (Gew.-%)		Chl A (ppm)
	Trocken- basis	in tatsächl. Zustand	
Kontrolle	---	---	24,60
Adsorptionsmittel IA	0,5	0,93	0,22
Tri-Syl®	0,3	0,86	---
Tri-Syl®	0,6	1,71	---

Beispiel X

Das Experiment des Beispiels VII wurde wiederholt, und das Adsorptionsmittel IA wurde mit der handelsüblichen Bleicherde des Beispiels VII hinsichtlich der Behandlung von mit Säure entschleimtem Canolaöl verglichen. Die Behandlung und Analyse entsprachen den in Beispiel VI dargestellten. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI angegeben.

Tabelle VI

Material	Beladung (Gew.-%)		Chl A (ppm)
	Trocken- basis	in tatsächl. Zustand	
Kontrolle	---	---	22,80
Adsorptionsmittel IA	0,2	0,4	15,70
Adsorptionsmittel IA	0,5	1,0	0,14
Adsorptionsmittel IA	1,0	2,0	0,02
Bleicherde	0,2	0,26	14,9
Bleicherde	0,5	0,64	6,8
Bleicherde	1,0	1,28	1,4
Bleicherde	2,0	2,56	0,1

Beispiel XI

Das Adsorptionsmittel IA wurde hinsichtlich der Behandlung von kaustisch raffiniertem Sojabohnenöl mit der handelsüblichen Bleicherde des Beispiels VII in Übereinstimmung mit den Vorgehensweisen des Beispiels IV verglichen. Die Behandlung und Analyse entsprachen den in Beispiel VI angegebenen. Die Ergebnisse sind in Tabelle VII dargestellt.

Tabelle VII

Material	Beladung (Gew.-%)		Chl A (ppm)
	Trocken- basis	in tatsächl. Zustand	
Kontrolle	---	---	0,31
Adsorptionsmittel IA	0,1	0,2	0,25
Adsorptionsmittel IA	0,2	0,4	0,16
Adsorptionsmittel IA	0,5	1,0	0,00
Adsorptionsmittel IA	1,0	2,0	0,00
Bleicherde	0,1	0,13	0,17
Bleicherde	0,2	0,22	0,06
Bleicherde	0,5	0,64	0,02

Beispiel XII

Der Effekt der Vorbehandlung des Öls mit amorphem Siliciumdioxid vor der Behandlung mit dem erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel wurde bewertet. Die Vorbehandlung erfolgte mit Tri-Syl® (Davison Chemical Division of W.R. Grace & Co.), einem handelsüblich erhältlichen amorphen Kieselgel. Das Adsorptionsmittel IA war das Testmaterial und die handelsübliche Bleicherde aus Beispiel VII wurde für Vergleichszwecke eingesetzt. Die Untersuchung erfolgte gemäß Beispiel VI mit der Abweichung, daß vor dem Bleichen mit Adsorptionsmittel IA oder mit Bleicherde eine Vorbehandlung mit Tri-Syl® erfolgte. Die Ergebnisse sind in Tabelle VIII dargestellt.

Tabelle VIII

Vorbehandlung mit Tri-Syl®	Bleichmaterial	Beladung (Gew.-%) Trockenbasis	Chl A (ppm)
<u>A. mit Säure entschleimtes Canolaöl</u>			
Kontrolle	---	---	13,70
1,0	---	---	13,70
---	Adsorptionsmittel IA	0,2	11,40
---	Adsorptionsmittel IA	0,5	2,69
---	Adsorptionsmittel IA	1,0	0,08
1,0	Adsorptionsmittel IA	0,2	8,40
1,0	Adsorptionsmittel IA	0,5	0,39
1,0	Adsorptionsmittel IA	1,0	0,06
<u>B. mit Säure entschleimtes Canolaöl</u>			
Kontrolle	---	---	22,80
0,3	---	---	22,00
0,6	---	---	21,20
---	Bleicherde	0,75	5,17
---	Bleicherde	1,50	0,34
---	Bleicherde	3,00	0,13
0,6	Bleicherde	0,75	0,55
0,6	Bleicherde	1,50	0,07
0,6	Bleicherde	3,00	0,01



Beispiel XIII

Das Adsorptionsmittel II wurde hinsichtlich der Entfernung von Chlorophyll A aus kaustisch raffiniertem Sojabohnenöl gemäß Beispiel VI bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle IX dargestellt.

Tabelle IX

Material	Beladung (Gew.-%) Trockenbasis	Chl A (ppm)
Kontrolle	---	0,41
Adsorptionsmittel II	0,1	0,36
Adsorptionsmittel II	0,2	0,31
Adsorptionsmittel II	0,4	0,22
Adsorptionsmittel II	0,5	0,10

Beispiel XIV

Die Adsorptionsmittel IIIA und IIIB wurden hinsichtlich der Entfernung von Chlorophyll A aus mit Säure entschleimtem Canolaöl gemäß Beispiel VI untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle X dargestellt.

Tabelle X

Material	Beladung (Gew.-%) Trockenbasis	Chl A (ppm)
Kontrolle	---	23,5
Adsorptionsmittel IIIA	0,2	17,6
Adsorptionsmittel IIIA	0,5	11,7
Adsorptionsmittel IIIA	1,0	3,9
Adsorptionsmittel IIIB	0,2	21,7
Adsorptionsmittel IIIB	0,5	16,4
Adsorptionsmittel IIIB	1,0	8,9

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Chlorophyll und/oder roten und gelben Farbkörpern aus Glyceridölen durch Behandlung mit einem säurebehandelten amorphen Siliciumdioxid-Adsorptionsmittel zum Erhalt von Glyceridölen mit wirtschaftlich akzeptablen Mengen an Chlorophyll und/oder roten und gelben Farbkörpern, bei dem man:
  - (a) ein Glyceridöl auswählt, welches Chlorophyll und/oder rote und gelbe Farbkörper umfaßt,
  - (b) ein Adsorptionsmittel auswählt, das ein amorphes Siliciumdioxid mit einer mit Hilfe von Stickstoff nach dem B-E-T-Verfahren ermittelten Oberfläche von mindestens  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  umfaßt, das mit einer Säure mit einem  $\text{pK}_a$ -Wert von etwa 3,5 oder niedriger derart behandelt worden ist, daß mindestens ein Teil der Säure in den Poren des Siliciumdioxids zurückgehalten wird und das säurebehandelte Adsorptionsmittel einen Säurefaktor von mindestens etwa  $2,0 \times 10^{-8}$  und einen pH-Wert von etwa 3,0 oder niedriger aufweist, gemessen als 5,0 Gew.-%ige Aufschlammung in deionisiertem Wasser, bezogen auf das Trockengewicht des Siliciumdioxids,
  - (c) das Glyceridöl aus Stufe (a) mit dem säurebehandelten Adsorptionsmittel der Stufe (b) in Kontakt bringt,
  - (d) das Chlorophyll und/oder die roten und gelben Farbkörper an das säurebehandelte Adsorptionsmittel adsorbieren läßt, und
  - (e) das behandelte Glyceridöl von dem Adsorptionsmittel abtrennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das amorphe Siliciumdioxid ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Kieselgelen, gefällten Kieselsäuren, dialytischen Kieselsäuren, pyrogenen Kieselsäuren und Siliciumdioxid-Aluminiumoxiden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die in Stufe (b) eingesetzte Säure eine anorganische Säure, vorzugsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salzsäure ist.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei dem die anorganische Säure Schwefelsäure ist und die Schwefelsäure von dem säurebehandelten Adsorptionsmittel in einer Konzentration von etwa 5,0 Gew.-% oder höher getragen wird, bezogen auf das Trockengewicht des Siliciumdioxids.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei dem die in Stufe (b) eingesetzte Säure eine organische Säure oder ein saures Salz, vorzugsweise Magnesiumsulfat oder Aluminiumchlorid ist.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, bei dem das in Stufe (b) hergestellte säurebehandelte Adsorptionsmittel einen Gesamtgehalt an flüchtigen Bestandteilen von etwa 10 bis etwa 80 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 40 bis etwa 80 Gew.-% aufweist.
7. Sequentielles Behandlungsverfahren zur Entfärbung von Glyceridölen, bei dem man:
  - (a) das Glyceridöl durch Kontaktieren mit amorphem Siliciumdioxid behandelt, und
  - (b) das behandelte Öl der Stufe (a) mit einem säurebehandelten amorphen Siliciumdioxid-Adsorptionsmittel in Kontakt bringt, das ein amorphes Siliciumdioxid mit einer mit Hilfe von Stickstoff nach dem B-E-T-Verfahren ermittelten Oberfläche von mindestens  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  umfaßt, wobei das Siliciumdioxid mit einer Säure mit einem  $\text{pK}_a$ -Wert von etwa 3,5 oder niedriger derart behandelt worden ist, daß mindestens ein Teil der Säure in den Poren des Siliciumdioxids zurückgehalten wird und das säurebehandelte Adsorptionsmittel einen Säurefaktor von mindestens etwa  $2,0 \times 10^{-8}$  und einen pH-Wert von etwa

3,5 oder niedriger aufweist, gemessen als 5,0 Gew.-%ige Aufschlammung in deionisiertem Wasser, bezogen auf das Trockengewicht des Siliciumdioxids.

8. Sequentielles Behandlungsverfahren zur Entfärbung von Glyceridöl, bei dem man

- (a) das Glyceridöl mit einem säurebehandelten amorphen Siliciumdioxid-Adsorptionsmittel behandelt, das ein amorphes Siliciumdioxid mit einer mit Hilfe von Stickstoff nach dem B-E-T-Verfahren ermittelten Oberfläche von mindestens  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  umfaßt, wobei das Siliciumdioxid mit einer Säure mit einem  $\text{pK}_a$ -Wert von etwa 3,5 oder niedriger derart behandelt worden ist, daß mindestens ein Teil der Säure in den Poren des Siliciumdioxids zurückgehalten wird und das säurebehandelte Adsorptionsmittel einen Säurefaktor von mindestens etwa  $2,0 \times 10^{-8}$  und einen pH-Wert von etwa 3,0 oder niedriger aufweist, gemessen als 5,0 Gew.-%ige Aufschlammung in deionisiertem Wasser, bezogen auf das Trockengewicht des Siliciumdioxids, und
- (b) das aus Stufe (a) resultierende Öl mit Bleicherde behandelt.

9. Chlorophyll reduzierende Zusammensetzung zur Reduzierung des Chlorophyllgehalts von Glyceridölen, umfassend ein amorphes Siliciumdioxid mit einer mit Hilfe von Stickstoff nach dem B-E-T-Verfahren ermittelten Oberfläche von mindestens  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , von der eine Säure mit einem  $\text{pK}_a$ -Wert von etwa 3,5 oder niedriger getragen wird, wobei die Zusammensetzung gekennzeichnet ist durch einen Säurefaktor von mindestens etwa  $2,0 \times 10^{-8}$  und der pH-Wert der Zusammensetzung etwa 3,0 oder niedriger beträgt, gemessen als 5,0 Gew.-%ige Aufschlammung in deionisiertem Wasser, bezogen auf das Trockengewicht des Siliciumdioxids.

10. Chlorophyll reduzierende Zusammensetzung nach Anspruch 9, die einen Säuregehalt von etwa 3,0 bis etwa 10,0 Gew.-% aufweist, bezogen auf das Trockengewicht des Siliciumdioxids.
11. Chlorophyll reduzierende Zusammensetzung nach Anspruch 9 oder 10, in der die Säure eine anorganische Säure oder eine organische Säure ist.
12. Chlorophyll reduzierende Zusammensetzung nach Anspruch 11, in der die Säure Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Toluolsulfonsäure oder Trifluoressigsäure ist.
13. Chlorophyll reduzierende Zusammensetzung nach Anspruch 9, in der die Säure ein saures Salz, vorzugsweise Magnesiumsulfat oder Aluminiumchlorid ist.
14. Chlorophyll reduzierende Zusammensetzung nach Anspruch 9, in der das saure Salz Magnesiumsulfat oder Aluminiumsulfat ist.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**